

Pocket # 4784/PCT  
INV.: Yoshiki HASHIZUME  
etal.  
Filed: 09/30/04

AH

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-141248

(43)Date of publication of application : 22.08.1983

(51)Int.Cl.

C09C 1/62  
// C08F 2/44  
C09D 7/12

(21)Application number : 57-024782

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 15.02.1982

(72)Inventor : BABA TOSHIKI

## (54) COLORED METALLIC PIGMENT AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled pigment whose particle size is small and on the surface of which a color pigment is uniformly deposited, by polymerizing a monomer in a specified org. solvent to deposit a color pigment on the surface of a metallic pigment by means of the formed polymer.

**CONSTITUTION:** A monomer having a polymerizable double bond is polymerized in the presence of a polymn. initiator in an org. solvent in which said monomer is soluble and the resulting polymer is insoluble, to deposit a color pigment on the surface of a metallic pigment by means of the polymer. Said metallic pigment and said color pigment may be dispersed in the polymn. medium prior to the polymn. reaction. Alternatively, only the metallic pigment is dispersed in the polymn. medium, prior to the polymn. reaction and the color pigment may be gradually added after the beginning of the polymn. reaction. The latter method is preferred, since the distribution density of the color pigment on the surface of the metallic pigment is high, the distribution is uniform, and a colored metallic pigment having clear color tone can be obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

USPS EXPRESS MAIL

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

EV 511 024 032 US

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

SEPTEMBER 30 2004

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—141248

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 C 1/62  
// C 08 F 2/44  
C 09 D 7/12

識別記号

庁内整理番号  
7102—4 J  
7102—4 J  
2102—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 8 月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 着色メタリック顔料及びその製造方法

⑯ 特 願 昭57—24782  
⑰ 出 願 昭57(1982) 2 月15日  
⑱ 発 明 者 馬場利明

大和郡山市小泉町671番地の52  
⑲ 出 願 人 東洋アルミニウム株式会社  
大阪市東区南久太郎町 4 丁目25  
番地の 1  
⑳ 代 理 人 弁理士 鎌田文二

明 細 書

1. 発明の名称

着色メタリック顔料及びその製造方法。

2. 特許請求の範囲

- (1) メタリック顔料表面に、重合性二重結合を有するモノマーから成るポリマーによつて着色顔料を均一に付着せしめた着色メタリック顔料。  
(2) 重合性二重結合を有するモノマーが可溶で、生成するポリマーが不溶となる有機溶剤中で重合開始剤の存在下、モノマーを反応重合させ、メタリック顔料表面に他の着色顔料を上記ポリマーによつて均一に付着せしめることから成る着色メタリック顔料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、着色メタリック顔料及びその製造方法に関するものである。

従来より各種の塗料に金属光沢を与える目的で、メタリック顔料を配合した塗料が広く用いられており、近年では、種々の色調を有する着色メタリック顔料が開発されてきているが、この着色メタ

リック顔料のほとんどは、耐候性、耐溶剤性、金属感等の点において満足できるものではなく、実用に供することができないという問題があつた。

そこで、本出願人は、先に次のような着色メタリック顔料を提案している(特公昭52—36525号)。この着色メタリック顔料は、メタリック顔料表面に樹脂皮膜を形成し、この樹脂皮膜中に着色顔料を含有させたものであるが、その具体的な製造方法は、トリイソシアネート1重量部に対しポリオールを1/9〜1重量部を含む樹脂様物中に、メタリック顔料と着色顔料を混合分散せしめ、この混合物を噴霧乾燥させることによつて、メタリック顔料表面に着色顔料を付着させるというものである。このようにして得られた着色メタリック顔料は、メタリック顔料の各粒子が着色されているため、従来の着色メタリック塗料、即ち、塗料中に着色顔料とメタリック顔料とを単に混合したものに対し、色調が鮮明でメタリック感に優れた塗面が得られると共に、メタリック顔料表面に樹脂皮膜が形成されているため、耐溶剤性、耐

候性にも優れた効果を発揮するものである。

しかしながら、上記の着色メタリック顔料には、次のような問題点がある。即ち、その製造過程において、メタリック顔料と着色顔料とを分散させた樹脂様物をノズルから噴霧させなければならず、この場合、ノズルの口から数箇のメタリック顔料粒子が同時に噴霧され、このノズルから噴霧された時点で樹脂の乾燥がはじまるため、噴霧中にメタリック顔料同士の付着凝集が起りやすい。従つて、原料のメタリック顔料に粒度の細いものを用いたとしても、粒度の粗い着色メタリック顔料しか得られないため、この着色メタリック顔料は、塗料中での分散性が悪く、着色力、隠蔽力に劣る点がある。また、上記メタリック顔料表面を被覆する樹脂の乾燥は、メタリック顔料粒子の周縁から起るため、着色顔料はメタリック顔料粉末の周縁には付着し難く、着色顔料はメタリック顔料粉末表面の中央部に集積してメタリック顔料表面が均一に着色されないため、この着色メタリック顔料を使用した塗料の鮮明性にも問題があつた。

モノマーには、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、オレイン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイド等がある。これらのモノマーは単独で使用できることは勿論であるが、混合使用しても良い結果が得られる。

上記メタリック顔料としては、アルミニウム粉、銅粉、亜鉛粉、鉄粉、ニッケル粉等が使用され、特にリーフイングタイプ及びノズルリーフイングタイプの鱗片状アルミニウムペーストが好適である。このメタリック顔料の粒径は特に限定されないが、通常は数μ〜数100μである。

また、上記着色顔料としては、この発明の重合

そこで、この発明は、粒度が細く、しかもメタリック顔料表面に均一に着色顔料を付着せしめた着色メタリック顔料とその製造方法を提供することとを目的とする。

この発明は、重合性二重結合を有するモノマーが可溶で、生成するポリマーが不溶となる有機溶剤中で重合開始剤の存在下、モノマーを反応重合させて、メタリック顔料表面に他の着色顔料を上記ポリマーによつて均一に付着せしめ、着色メタリック顔料を得るものである。

この発明において、メタリック顔料と着色顔料とは、あらかじめ重合開始剤の反応系に両者を混合分散させておいても、また、重合開始剤の反応系にはメタリック顔料のみを分散しておき、重合開始後に着色顔料を徐々に添加してもよいが、後者の方法の方がメタリック顔料表面上での着色顔料の分布密度がより高く、かつ分布がより均一であり、より鮮明な色調の着色メタリック顔料を得ることができる。

この発明に用いられる重合性二重結合を有する

系に用いる有機溶剤に溶解しないものであれば、有機顔料、無機顔料のいずれでもよいが、染料は耐溶剤性及び耐熱性の点において使用することは好ましくない。この着色顔料は、無彩色から有彩色まで自由に選択でき、必要に応じて2種以上の顔料を混合使用することもできる。上記有機顔料の具体例としては、フタロンアニン系、アゾレーキ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系、テオインジゴ系、縮合型アゾ系等の顔料がある。上記無機顔料の具体例としては、鉛系顔料（黄鉛、モリブデートオレンジ等）、酸化鉄系顔料（弁柄、透明酸化鉄等）、金属酸化物系（コバルトブルー、コバルトグリーン、マンガnbrブラック等）の顔料の他、紺青、カドミウム系顔料、酸化チタン、カーボンブラック、クレー、マイカ等がある。この着色顔料の添加量は、例えば、メタリック顔料にアルミニウムを使用した場合アルミニウム100重量部に対して1〜30重量部が好適である。これは、着色顔料をアルミニウム100重量部に対し1重量部以下に

すると、着色顔料が少量過ぎてメタリック顔料の色調に変化を与えないため、着色メタリック顔料としての意義がなくなり、また、着色顔料をアルミニウム100重量部に対し30重量部以上にしても、着色効果に限度があり、価格の面で好ましくないからである。

上記有機溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラル・スピリット等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール類、n-プロパノン、2-ブタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類がある。

上記重合開始剤としては、i-ブチルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパ

ーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキサイド等の有機過酸化物、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物がある。

この発明の反応系における反応温度は、使用する重合開始剤等の種類により適当な反応温度を選択する必要があるが、一般的には60～200℃の温度範囲が好適であり、60℃以下、200℃以上の温度では、重合開始剤の効率が悪くなったり反応時間が長くなる等の問題が生じる。

また、この発明の重合反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス中において行なうことが好ましい。

以下に、実施例及び比較例を挙げる。なお、実施例、比較例中、部は重量部をさす。

#### 実施例1

##### <配合>

モノマー	
メチルメタアクリレート	5.3部
1,6-ヘキサジオール	
ジアクリレート	5.0部

アクリル酸 2.3部

##### 有機溶剤

ミネラル・スピリット 840部

##### メタリック顔料

アルミニウムペースト 250部

(東洋アルミニウム社製MG-1000  
アルミニウム含量70.9%)

##### 着色顔料

クロモフタルレッドBR 9部

(アルミニウム100部に  
対し5.0部相当)

##### 重合開始剤

$\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1部

##### <反応雰囲気>

窒素ガス

上記モノマー、有機溶剤、メタリック顔料及び着色顔料を混合し、次に反応器内の温度を70℃に昇温した後、重合開始剤を添加して8時間反応させた。

反応終了後上記混合液をろ過濃縮して、不揮発

分75.5%の着色アルミニウムペーストが得られた。

#### 実施例2

##### <配合>

モノマー	
エポキシ化ポリブタジエン	4.9部
(アデカ・ブーガス社製BF-1000)	
1,6-ヘキサジオール	7.2部
ジアクリレート	2.3部
有機溶剤	
ミネラル・スピリット	840部
メタリック顔料	
アルミニウムペースト	250部
(東洋アルミニウム社製MG-1000 アルミニウム含量70.9%)	

##### 着色顔料

クロモフタルレッドBR 9部

(アルミニウム100部  
に対し5.0部相当)

##### 重合開始剤

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1部

<反応雰囲気>

窒素ガス

上記モノマーと有機溶剤を混合し、次に反応器

内の温度を80℃に昇温した後、重合開始剤を添加し、30分経過後、ミネラル・スピリットに分散させた着色顔料を上記混合液に徐々に滴下し、80℃で4時間反応させた。

反応終了後、上記混合液をろ過濾過して、不揮発分60.3%の着色アルミニウムペーストを得た。

### 実施例3

<配合>

モノマー

エポキシ化ポリブタジエン 4.9部  
(アデカ・アークス社製BF-1000)

1,6-ヘキサジオールジアクリレート 7.2部  
アクリル酸 2.3部

有機溶剤

ミネラル・スピリット 84.0部

アクリル酸 4.9部

有機溶剤

ミネラル・スピリット 75.0部

メタリック顔料

アルミニウムペースト 25.0部  
(東洋アルミニウム社製HS-2  
アルミニウム含量71.3%)

着色顔料

クロモフタルイエロー8G 2.7部  
(アルミニウム100部  
に対し15.1部に相当)

重合開始剤

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1部

<反応雰囲気>

窒素ガス

実施例2と同様にして不揮発分60.5%の着色アルミニウムペーストを得た。

### 実施例5

モノマー

メチルメタクリレート 3.6部

メタリック顔料

アルミニウムペースト 27.5部  
(東洋アルミニウム社製7130N  
アルミニウム含量65.3%)

着色顔料

銅フタロシアニンブルー 9部  
(アルミニウム100部  
に対し5.0部相当)

重合開始剤

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1部

<反応雰囲気>

窒素ガス

実施例2と同様にして不揮発分60.7%の着色アルミニウムペーストを得た。

### 実施例4

<配合>

モノマー

エポキシ化ポリブタジエン 10.4部  
(アデカ・アークス社製BF-1000)  
1,6-ヘキサジオールジアクリレート 15.3部

1,6-ヘキサジオールジアクリレート 2.4部

有機溶剤

ミネラル・スピリット 92.0部

メタリック顔料

アルミニウムペースト 25.0部  
(東洋アルミニウム社製MG-1000  
アルミニウム含量70.9%)

着色顔料

クロモフタルレッドBR 3.6部  
(アルミニウム100部  
に対し2.0部に相当)

重合開始剤

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1部

<反応雰囲気>

窒素ガス

実施例2と同様にして不揮発分75.8%の着色アルミニウムペーストを得た。

### 実施例6

モノマー

エポキシ化ポリブタジエン 2.5部

(アデカ・アークス社製BF-1000)	
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	3.5部
アクリル酸	1.2部
有機溶剤	
ミネラル・スピリット	920部
メタリック顔料	
アルミニウムペースト	250部
(東洋アルミニウム社製MG-1000, アルミニウム含量70.9%)	
着色顔料	
クロモフタルレッドBR	1.5部
	(アルミニウム100部 に対し0.76部に相当)

## 重合開始剤

α,α'-アゾビスイソブチロニトリル 1部

## &lt;反応雰囲気&gt;

窒素ガス

実施例2と同様に行い不揮発分64.9%の着色アルミニウムペーストを得たが、メタリック顔料に対する着色顔料の添加量が少ないため、着色メ

社製MG-1000、アルミニウム含量70.9%)  
1410部とラッカーシンナー2000部を  
混合して(C)液を作る。

4) (A),(B),(C)液を混合し、さらに溶剤2000部を加えて粘度を調整し、ノズル径1mmのノズルより空気圧6kg/cm<sup>2</sup>でスプレーして樹脂被膜形成と乾燥を同時に行ない集粉した。その後室温にて10日間放置し、樹脂被膜を硬化させて着色アルミニウム粉を得た。

次に、実施例2で得られた着色メタリック顔料と比較例8のものを3,000倍の電子顕微鏡写真に撮影して観察してみた。第1図は前者であり、フレーク状のアルミニウム粉の全面に着色顔料が均一に分散して付着している状態がわかる。これに対し、第3図に示す従来の着色メタリック顔料では、フレーク状のアルミニウム粉の周縁部には着色顔料が付着しておらず、着色顔料がアルミニウム粉の中央部分に集合している。

また、実施例2で得られた着色メタリック顔料

タリツク顔料としての効果は少なかった。

## 実施例7

実施例4において、着色顔料のみを酸化チタンに変え、不揮発分58.6%の着色アルミニウムペーストを得た。

## 比較例1~7

塗料中にアルミニウムペースト及び着色顔料を単に混合したものであり、使用するアルミニウムペースト及び着色顔料は実施例1~7とそれぞれ同一であり、塗料化に際しての顔料の配合比も同一にしたものである。

## 比較例8

1) トリイソシアネート 60部(樹脂固型分)

ポリオール 40部(樹脂固型分)

ラッカーシンナー 100部

を混合して(A)液を作る。

2) クロモフタルレッドBR 100部をラッカーシンナー1000部に混合分散せしめて(B)液を作る。

3) アルミニウムペースト(東洋アルミニウム

と比較例8のものを3000倍の電子顕微鏡写真に撮影して観察してみた。第2図は前者であり、フレーク状のアルミニウム粉は凝集せずに分散しているが、第4図に示す従来の着色メタリック顔料では、フレーク状のアルミニウム粉が上下に数層重なるように凝集しており、着色メタリック顔料自体の粒度が粗くなっている。

さらに、実施例2で得られた着色メタリック顔料と比較例8のものを、400メッシュ(37μ)のスクリーンにてふるい残分を測定して比較した。その結果、表1に示したように実施例2のものは、比較例8のものに比べて非常にふるい残分が少なくアルミニウム粉の凝集が少ないことが認められる。

表 1

	ふるい残分(%)
実施例2	0.07
比較例8	16.45

さらにまた、実施例1~7及び比較例1~8で

得られた顔料のアルミニウム分で2gをNC系ワニス(日本ペイント社製、バイラック底3200、不揮発分約35%)50gにホモミキサーで分散して塗料を製し、この塗料をそれぞれドクターブレード(厚さ250μ)により塗装し、この塗板を色差計により測定比較した(表2)。

表 2

(1)

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
着色顔料	クロモフタル レッドBR	クロモフタル レッドBR	クロモフタル レッドBR	クロモフタル レッドBR
アルミニウム100 部に対する着色顔 料の添加量	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂コート量 (g/100g)	5.1		5.3	
L	45.2	45.7	43.7	45.7
a	15.4	14.7	19.6	14.7
b	2.9	2.4	2.0	2.4
$\sqrt{a^2 + b^2}$	15.6	14.9	19.7	14.9

(3)

	実施例5	比較例5	実施例6	比較例6
着色顔料	クロモフタル レッドBR	クロモフタル レッドBR	クロモフタル レッドBR	クロモフタル レッドBR
アルミニウム100 部に対する着色顔 料の添加量	2.0	2.0	0.75	0.75
樹脂コート量 (g/100g)	2.5		2.2	
L	57.8	58.0	58.2	58.3
a	7.3	4.9	1.2	1.1
b	0.6	0.5	0.4	0.4
$\sqrt{a^2 + b^2}$	7.3	4.9	1.3	1.2

(2)

	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4
着色顔料	フタル/ニ ンブルー	フタル/ニ ンブルー	クロモフタル イエロ-8C	クロモフタル イエロ-8C
アルミニウム100 部に対する着色顔 料の添加量	5.0	5.0	15.0	15.0
樹脂コート量 (g/100g)	4.9		12.5	
L	57.0	55.7	53.3	51.0
a	-6.4	-4.2	-5.3	-3.8
b	-7.8	-5.7	14.9	11.0
$\sqrt{a^2 + b^2}$	10.1	7.1	15.8	11.6

(4)

	実施例7	比較例7	比較例8
着色顔料	酸化チタン	酸化チタン	クロモフタル レッドBR
アルミニウム100 部に対する着色顔 料の添加量	15.0	15.0	10
樹脂コート量 (g/100g)	12.5		10
L	60.5	56.3	48.5
a	-0.10	-0.04	12.8
b	-0.60	-0.30	1.6
$\sqrt{a^2 + b^2}$			12.9

上記表2の結果より、実施例1～5の着色メタリック顔料を用いた塗料は、同様の配合(アルミニウムペースト、着色顔料)で製した塗料に比し $\sqrt{a^2 + b^2}$ の値が高く、着色力が非常に優れていることが認められる。この特性は実施例2～4

において特に顕著である。また、実施例2と比較例8とを比較した場合、比較例8のものは、着色顔料の添加量が実施例2の2倍であるにもかかわらず、 $\sqrt{a^2 + b^2}$ の値が低く、着色力がこの発明のものよりかなり劣っていることがわかる。

なお、表2において樹脂コート量は、各実施例において作製した着色アルミニウム顔料と同様の作製条件にて着色顔料のみを入れずに樹脂コートアルミニウムペーストを作製し、この樹脂コートアルミニウムペーストをローヘキサンで洗浄ろ過し、パウダー化後、混酸(塩酸/硝酸/水=1/1/2)でアルミニウム分を溶解し、残った樹脂分をろ過乾燥して測定した樹脂量である。

上記のように、この発明の着色メタリック顔料は、メタリック顔料の表面に、着色顔料が均一に付着し、メタリック顔料自体も凝集していないので、着色力、分散性及び隠蔽力等の点で優れているため、鮮明な色調の塗面が得られるのである。

そのほか、この発明の着色メタリック顔料には、次のような優れた効果がある。

イ) 原料の着色顔料は有機溶剤に分散し得ればよく、その限定を特に受けないので、どのような色調のものでも得られる。

ロ) 原料のメタリック顔料は有機溶剤に分散し得る粒径のものであれば特にその粒径に限定を受けないので、どのような粒度のものも得られる。

ハ) メタリック顔料表面が樹脂コートされていると共に、原料に耐候性の優れた顔料を選択し得るため、耐候性がよい。

ニ) 比較例8のように、その製造に焼し、噴霧乾燥という特別な工程を必要としないので、製造コストが比較的低い。

ホ) メタリック顔料表面が樹脂コートされているため、塗膜の凝集力、電気絶縁性が向上し、また静電塗装が可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

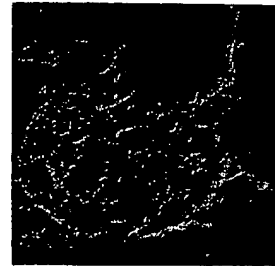
第1図、第2図はそれぞれこの発明による着色メタリック顔料の電子顕微鏡写真であり、第3図、第4図はそれぞれ従来の着色メタリック顔料の電

子顕微鏡写真である。

特許出願人 東洋アルミニウム株式会社

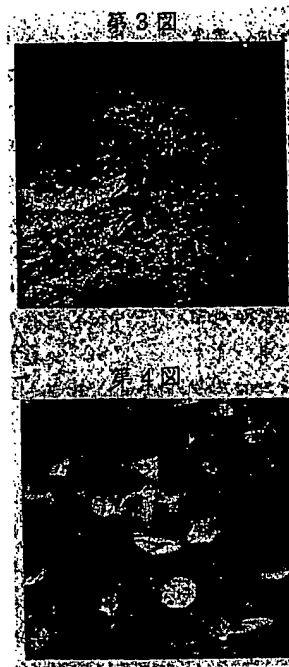
同 代理人 藤 田 文 二

第1図



第2図





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**